

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07F 7/22, C08F 4/16, C07F 3/06, 7/10</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/02536</b>
			(43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR98/01433</b>		(74) Mandataire: <b>BOURGOUIN, André; Beaufour Ipsen - S.C.A.F., Direction de la Propriété Industrielle, 42, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR).</b>	
(22) Date de dépôt international: <b>6 juillet 1998 (06.07.98)</b>			
(30) Données relatives à la priorité: <b>97401621.4 8 juillet 1997 (08.07.97) EP</b>		(81) Etats désignés: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>	
(71) Déposants ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>SOCIÉTÉ DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.) [FR/FR]; 51/53, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).</b>		<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): <b>BERTRAND, Guy [FR/FR]; 1, rue Mont Vallier, F-31320 Pechbusque (FR). CAZAUX, Jean-Bernard [FR/FR]; 9, rue Emile Jamais, F-30390 Aramon (FR). FAURE, Jean-Luc [FR/FR]; 23, chemin de Garric, F-31200 Toulouse (FR). NGUYEN, Hanh [VN/FR]; Cité Universitaire - Ponsan Bellevue, Rue Maurice Becanne, F-31400 Toulouse (FR). REAU, Régis [FR/FR]; 1, route de Revel, F-31400 Toulouse (FR).</b>			
(54) Title: <b>METAL COMPLEXES WITH A TRIDENTATE LIGAND AS POLYMERISATION CATALYSTS</b>			
(54) Titre: <b>COMPLEXES METALLIQUES AVEC UN LIGAND TRIDENTATE COMME CATALYSEURS DE POLYMERISATION</b>			
(57) Abstract			
The invention concerns novel compounds having the elements of group 11, 12 or 14 and a tridentate ligand, a method for preparing them and their use in particular as polymerisation catalyst.			
(57) Abrégé			
La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11, 12 ou 14 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

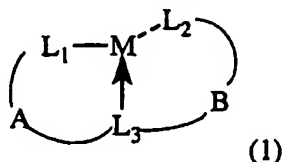
AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## COMPLEXES METALLIQUES AVEC UN LIGAND TRIDENTATÉ COMME CATALYSEURS DE POLYMERISATION

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11, 12 ou 14 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

Il a été montré que chaque type de catalyseurs utilisés pour les polymérisations ou copolymérisations, donne respectivement des polymères ou des copolymères différents notamment en raison de réactions de transestérification qui conduisent à des inversions des centres stéréogènes (Jedlinski et coll., *Macromolecules*, (1990) 191, 2287 ; Munson et coll., *Macromolecules*, (1996) 29, 8844 ; Montaudo et coll., *Macromolecules*, (1996) 29, 6461). Le problème est donc de trouver des systèmes catalytiques nouveaux afin d'obtenir de nouveaux polymères ou copolymères, et plus particulièrement des copolymères séquencés. L'utilisation de systèmes catalytiques permettant d'obtenir des copolymères séquencés, permet le contrôle de l'enchaînement des monomères afin d'obtenir des copolymères spécifiques possédant des propriétés propres. Ceci est particulièrement intéressant pour les copolymères biocompatibles dont la biodégradation est influencée par cet enchaînement.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1



dans laquelle

M représente un élément des groupes 11, 12 ou 14 ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent, indépendamment, un groupe de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle

- $E_{15}$  est un élément du groupe 15 et  $R_{15}$  représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule  $RR'R''E_{14}$  dans laquelle  $E_{14}$  est un élément du groupe 14 et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule  $SO_2R'_{15}$  dans laquelle  $R'_{15}$  représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.
- 15 Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.
- 20 Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropyloxy ou tert-butyloxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio ou éthylthio.
- 30 Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio.
- 35

Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xylyle, mésityle, cuményle. Les radicaux aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphthyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical aryle est tel défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertiobutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio.

- 10 Les composés de formule I peuvent se présenter sous forme de monomère ou de dimère et plus particulièrement, les composés de formule I dans laquelle M représente un atome de zinc se présentent généralement sous forme de dimère.

L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que

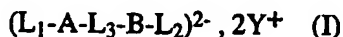
- 15 M représente un atome d'étain ou de zinc ;  
A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;  
L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent, indépendamment, un radical de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle E<sub>15</sub> est un atome d'azote ou de phosphore et R<sub>15</sub> représente un radical de formule  
20 RR'R"E<sub>14</sub>- dans laquelle E<sub>14</sub> représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle et de préférence l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

- De préférence, M représente un atome d'étain ou de zinc ; A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent,  
25 indépendamment, un radical de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle E<sub>15</sub> est un atome d'azote et R<sub>15</sub> représente un radical de formule RR'R"E<sub>14</sub>- dans laquelle E<sub>14</sub> représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

- Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les  
30 exemples, en particulier les produits répondant aux formules suivantes :

- [(Me<sub>2</sub>CHNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]Sn ;
- [(Me<sub>3</sub>SiNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe]Sn ;
- [(Me<sub>3</sub>SiNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe] Zn.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



- 5 dans laquelle  $L_1$ , A,  $L_3$ , B et  $L_2$  ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



- 10 dans laquelle M a la signification indiquée ci-dessus et  $Z_1$  et  $Z_2$  représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1 telle que définie ci-dessus.

Le composé de formule I peut également s'écrire sous la forme non-ionique suivante  $Y-L_1-A-L_3-B-L_2-Y$  (I'). Lorsque Y représente l'atome d'hydrogène, les produits de formule (I) se présentent généralement sous la forme I'.

- 15 La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1, peut être réalisée sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -90 et +50 °C. Les composés 1 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification.

- 20 En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène ; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane ; des éthers tels que le diéthyléther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther, des solvants chlorés tels que dichlorométhane ou chloroforme.

- 25 Dans les composés I, Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène. Le groupement organométallique peut être un composé de formule  $R''M_1$  ou  $R'''_3M_2$  dans laquelle  $R''$  représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy défini comme précédemment,  $M_1$  est un atome de zinc ou de mercure et  $M_2$  un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement organométallique est choisi parmi les groupements  $ZnMe$ ,  $SnMe_3$ ,  $SnBu_3$  ou  $PbMe_3$ .  
30 Le métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium, ou un métal alcalino-terreux tel que le magnésium.

Dans les composés II,  $Z_1$  et  $Z_2$  représentent, indépendamment un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle ou aryloxy défini

comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

Les produits de départ de formule I sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

Les produits de formule II sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 telle que définie ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire de polymérisation ou copolymérisation. Lors de la mise en œuvre de (co)polymérisation, les composés selon l'invention jouent également le rôle d'initiateur ou de régulateur de chaîne.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants également pour la mise en œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on peut citer les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique (lactide et glycolide). Des copolymères aléatoires ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de copolymères, aléatoires ou séquencés, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, le dit procédé caractérisé en ce que l'initiateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés de formule (1) telle que définie ci-dessus.

La (co)polymérisation peut s'effectuer soit en solution soit en surfusion. Lors que la (co)polymérisation s'effectue en solution, le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des) substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants,

on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 250 °C ; la plage de température comprise entre 40 et 200 °C s'avère plus  
5 avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre 1 et 300 heures, et de préférence entre 1 et 72 heures.

Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique,  
10 biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propylène. Les polymères obtenus sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

15 L'invention concerne également des polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé tel que décrit ci-dessus. La polydispersité ( $M_w/M_n$ ) des (co)polymères ainsi obtenus peut être modifiée en laissant le mélange réactionnel à la température de la réaction après que la conversion du (des) monomère(s) soit totale. Les masses des (co)polymères sont peu affectées lors de ce processus. Ces phénomènes sont  
20 dus à des réactions de transestérifications inter- ou intra-moléculaires (Kiecheldorf et coll., *Macromolecules*, (1988) 21, 286).

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

Exemple 1:  $[(Me_2CHNCH_2CH_2)_2NMe]Sn$

25  $M = Sn$  ;  $A = B = -CH_2CH_2-$  ;  $L_1 = L_2 = NCHMe_2$  ;  $L_3 = NMe$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,00 g (4,7 mmol) de  $[(Me_2CHNCH_2CH_2)_2NMe]^{2-}$ ,  $2Li^+$  et 20 ml de diéthyloxy. Le mélange réactionnel est refroidi à -78 °C, puis on introduit une suspension de 0,89 g (4,7 mmol) de  $SnCl_2$  dans du diéthyloxy. Le mélange réactionnel est ramené à  
30 température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. La solution est filtrée et le solvant évaporé. Le composé souhaité est isolé sous forme d'une huile jaune (rendement 74 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie RMN du carbone, du proton et de l'étain.



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ; 250 MHz) : 1,49 (d,  $J_{\text{HH}} = 6,2$  Hz, 6H,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 1,54 (d,  $J_{\text{HH}} = 6,2$  Hz, 6H,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 2,11 (s, 3H,  $J_{119\text{SnC}} = 20,2$  Hz,  $J_{117\text{SnC}} = 17,5$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ) ; 2,37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,11 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,67 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6,2$  Hz, 2H,  $\text{CHCH}_3$ )

- 5 RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ; 62,896 MHz) : 26,64 (s,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 26,93 (s,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 49,05 (s,  $J_{\text{SnC}} = 53,5$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ) ; 54,64 (s,  $\text{CH}_2$ ) ; 55,04 (s,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 63,32 (s,  $\text{CH}_2$ ).

RMN  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ; 32,248 MHz) : 121,13 ( $\nu_{1/2} = 600$  Hz).

Exemple 2 :  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$

$\text{M} = \text{Sn}$  ;  $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ;  $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$  ;  $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- 10 Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,22 g (4,7 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]^{2-}$ ,  $2\text{Li}^+$  et 20 ml de diéther. Le mélange réactionnel est refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , puis on introduit une suspension de 0,89 g (4,7 mmol) de  $\text{SnCl}_2$  dans du diéther. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La
- 15 solution est filtrée, le solvant évaporé et le résidu traité au pentane. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs par cristallisation à  $-20^\circ\text{C}$  dans du toluène (5 ml) (rendement 80 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire et diffraction des rayons-X (Figure 1 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion  $20^\circ\text{C}$ .

- 20 Exemple 3 :  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Zn}$  (sous forme de dimère)

$\text{M} = \text{Zn}$  ;  $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ;  $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$  ;  $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- Dans un Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit 1,1 g (4,2 mmol) de  $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$  et 20 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , puis on introduit 2,1 ml de  $\text{ZnMe}_2$  (2 M, 4,2 mmole). Le mélange
- 25 réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 3h. Le solvant est ensuite évaporé. On obtient une huile jaune foncé. On chauffe encore cette huile à  $110^\circ\text{C}$  pendant 4h. Le composé souhaité est lavé avec 5 ml de pentane (3 fois) et isolé sous forme de cristaux blancs (rendement 75%). Ce composé est caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X (Figure 2 et tableau 2 ci-dessous).

- 30 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ; 250 MHz) : 0,25 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 0,30 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 2,11 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ) ; 2,24 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,05 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ; 50,323 MHz) : 3,22 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 3,28 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 44,49 (s,  $\text{NCH}_3$ ) ; 47,66 (s,  $\text{CH}_2$ ) ; 47,72 (s,  $\text{CH}_2$ ) ; 60,31 (s,  $\text{CH}_2$ ) ; 65,91 (s,  $\text{CH}_2$ ).

**Exemple 4 :** préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$ , 6,67 g (46,3 mmol) de D,L-lactide et 70 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75 °C pendant 2,5 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 60 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses voisines ( $M_w/M_n=1,43$ ) et élevées ( $M_w = 62500$ ).

10 **Exemple 5 :** préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,02 g (0,062 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Zn}$ , 0,621 g (43,1 mmol) de D,L-lactide et 50 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30 °C pendant 36 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 92 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses élevées ( $M_w = 34654$ ).

**Exemple 6 :** préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) séquencé

20 Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$ , 5,00 g (34,72 mmol) de D,L-lactide et 70 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75°C pendant 4 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion du monomère est supérieure à 95 %. A la solution précédente est ajouté 1,00 g (8,6 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75 °C pendant 1 heure. L'analyse d'un aliquot par RMN du proton montre qu'un copolymère est formé. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 8/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ( $M_w/M_n = 2,35$ ) de masses élevées ( $M_w = 68950$ ).

**Exemple 7 :** modification de la polydispersité d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide)

Un copolymère préparé selon l'exemple 4 ( $M_w/M_n = 2,35$ ) est laissé à 75°C pendant 20 heures. L'analyse GPC d'un aliquot montre que la dispersité a augmentée et que la masse reste constante ( $M_w/M_n = 2,69$  ;  $M_w = 68850$ ). Le mélange est à nouveau

abandonné 20 heures à 75°C. L'analyse GPC d'un aliquot montre que la dispersité commence à baisser et que la masse reste à peu près constante ( $M_w/M_n = 2,02$  ;  $M_w = 65659$ ). Après 40 heures supplémentaires de chauffage à 75°C, la polydispersité est de 1,53 pour des masses de 62906.

5 Exemple 8 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de  $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Sn$ , 4,70 g (32,63 mmol) de D,L-lactide et 1,00 g (8,61 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est chauffé à 178°C pendant 1,2 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et  
10 du proton ; la conversion des monomères est totale. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant une polydispersité ( $M_w/M_n$ ) de 2,24 et des masses ( $M_w$ ) de 21650.

15 Exemple 9 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire ayant une composition lactide/ glycolide proche de 50/50

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,01 g (0,031 mmol) de  $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Zn$ , 5,55 g (38,5 mmol) de D,L-lactide et 1,91g (16,5 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180°C pendant 144 minutes. Une analyse par RMN du proton permet  
20 de vérifier que la conversion des monomère est de 76 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 46/54. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ( $M_w/M_n = 1,82$ ) de  
25 masses élevées ( $M_w = 36192$ ).

Exemple 10 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire de masses élevées ayant une composition lactide/ glycolide proche de 70/30

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,015 g (0,046 mmol) de  $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Zn$ , 13,3 g  
30 (92,4 mmol) de D,L-lactide et 3,1g (26,4 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180°C pendant 5 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion des monomère est de 68 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 68% de lactide  
35 et 32% de glycolide. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de

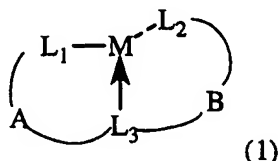
standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ( $M_w/M_n = 2,30$ ) de masses élevées ( $M_w = 71281$ ).

**Tableau 1:** longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 2.

Sn(1)-N(1)	2,117(6) Å	C(4)-C(5)	1,497 (11) Å
Sn(1)-N(2)	2,323 (6) Å	C(5)-N(2)	1,485 (10) Å
Sn(1)-N(3)	2,082 (5) Å	N(2)-C(6)	1,483 (10) Å
N(1)-Si(1)	1,712 (6) Å	N(2)-C(7)	1,488 (9) Å
N(3)-Si(2)	1,706 (13) Å	C(7)-C(8)	1,528 (11) Å
N(1)-C(4)	1,458 (9) Å	C(8)-N(3)	1,426 (9) Å
N(1)-Sn(1)-N(2)	77,4(2) °	N(2)-Sn(1)-N(3)	79,0 (2) °
Sn(1)-N(1)-C(4)	116,7 (4) °	Sn(1)-N(3)-C(8)	109,4 (4) °
N(3)-Sn(1)-N(1)	98,1 (2) °		

**Tableau 2:** longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 3.

Zn(1)-N(1)	2,105 (2)	C(4)-C(5)	1,523 (3)
Zn(1)-N(2)	2,239 (2)	C(5)-N(2)	1,479 (3)
Zn(1)-N(3)	1,907 (2)	N(2)-C(6)	1,473 (3)
Zn(1)-N(1)A	2,025 (2)	N(2)-C(7)	1,484 (3)
Si(1)-N(1)	1,736 (2)	C(8)-N(3)	1,465 (3)
N(3)-Si(2)	1,694 (2)	C(7)-C(8)	1,514 (3)
N(1)-C(4)	1,492 (2)	N(1)-Zn(1)-N(1)A	92,49 (6)
N(1)-Zn(1)-N(2)	85,25 (6)	N(3)-Zn(1)-N(2)	86,96 (7)
C(4)-N(1)-Zn(1)	103,84 (11)	C(8)-N(3)-Zn(1)	106,13 (12)
N(3)-Zn(1)-N(1)	124,48 (7)	Zn(1)-N(1)-Zn(1)A	87,51 (6)

**REVENDICATIONS****1. Les composés de formule générale 1**

dans laquelle

M représente un élément des groupes 11, 12 ou 14 ;

5 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, un radical alkyle, nitro ou cyano ;

10 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent, indépendamment, un groupe de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle

E<sub>15</sub> est un élément du groupe 15 et

15 R<sub>15</sub> représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E<sub>14</sub>- dans laquelle E<sub>14</sub> est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un

20 radical de formule SO<sub>2</sub>R'<sub>15</sub> dans laquelle R'<sub>15</sub> représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

25 2. Les composés de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisée en ce que

M représente un atome d'étain ou de zinc ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent, indépendamment, un radical de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle E<sub>15</sub> est un atome d'azote ou de phosphore et R<sub>15</sub> représente un radical de formule RR'R"E<sub>14</sub>- dans laquelle E<sub>14</sub> représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle et de préférence l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

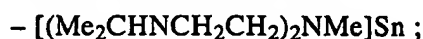
3. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que

M représente un atome d'étain ou de zinc ;

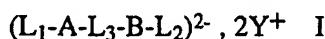
A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> représentent, indépendamment, un radical de formule -E<sub>15</sub>(R<sub>15</sub>)- dans laquelle E<sub>15</sub> est un atome d'azote et R<sub>15</sub> représente un radical de formule RR'R"E<sub>14</sub>- dans laquelle E<sub>14</sub> représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

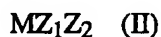
4. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 3 et répondant aux formules suivantes :



5. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle L<sub>1</sub>, A, L<sub>3</sub>, B et L<sub>2</sub> ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle M a la significations indiquées à la revendication 1 et Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub> représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1.

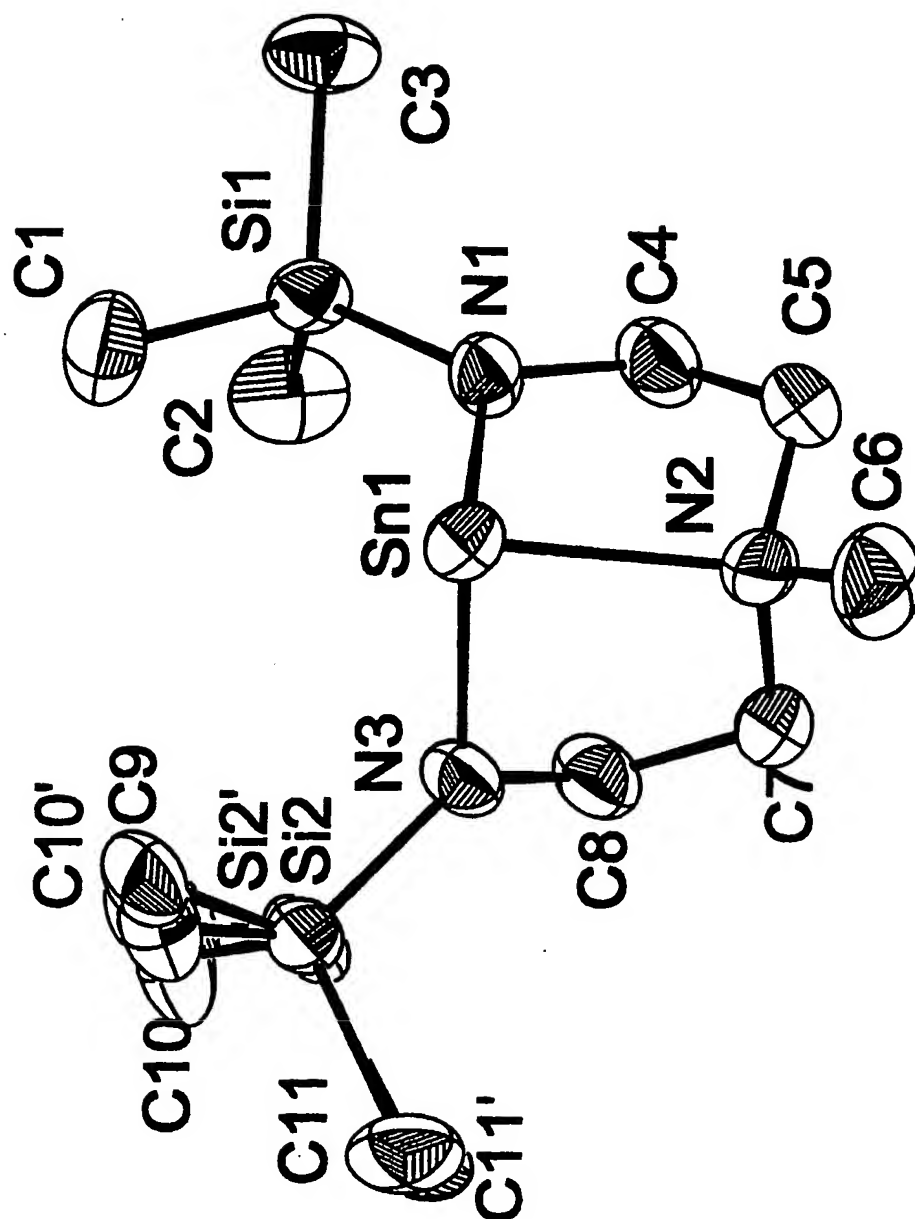
6. Utilisation des produits de formule 1 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 4, en tant que catalyseur de polymérisation ou copolymérisation.

7. Utilisation selon la revendication 6 pour la polymérisation ou copolymérisation d'hétérocycles, notamment les époxydes tels que l'oxyde de propylène.

8. Utilisation selon la revendications 6, pour la polymérisation ou copolymérisation d'esters cycliques, notamment les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique.
9. Procédé de préparation de copolymères, séquencés ou aléatoires, ou de polymères, qui  
5 consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 250 °C pendant 1 à 300 heures, ledit procédé caractérisé en ce que l'initiateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés selon les revendications 1 à 4.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes, et notamment l'oxyde de propylène, ou les esters cycliques, et notamment les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique.
11. Polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une des revendications 9 à 10.

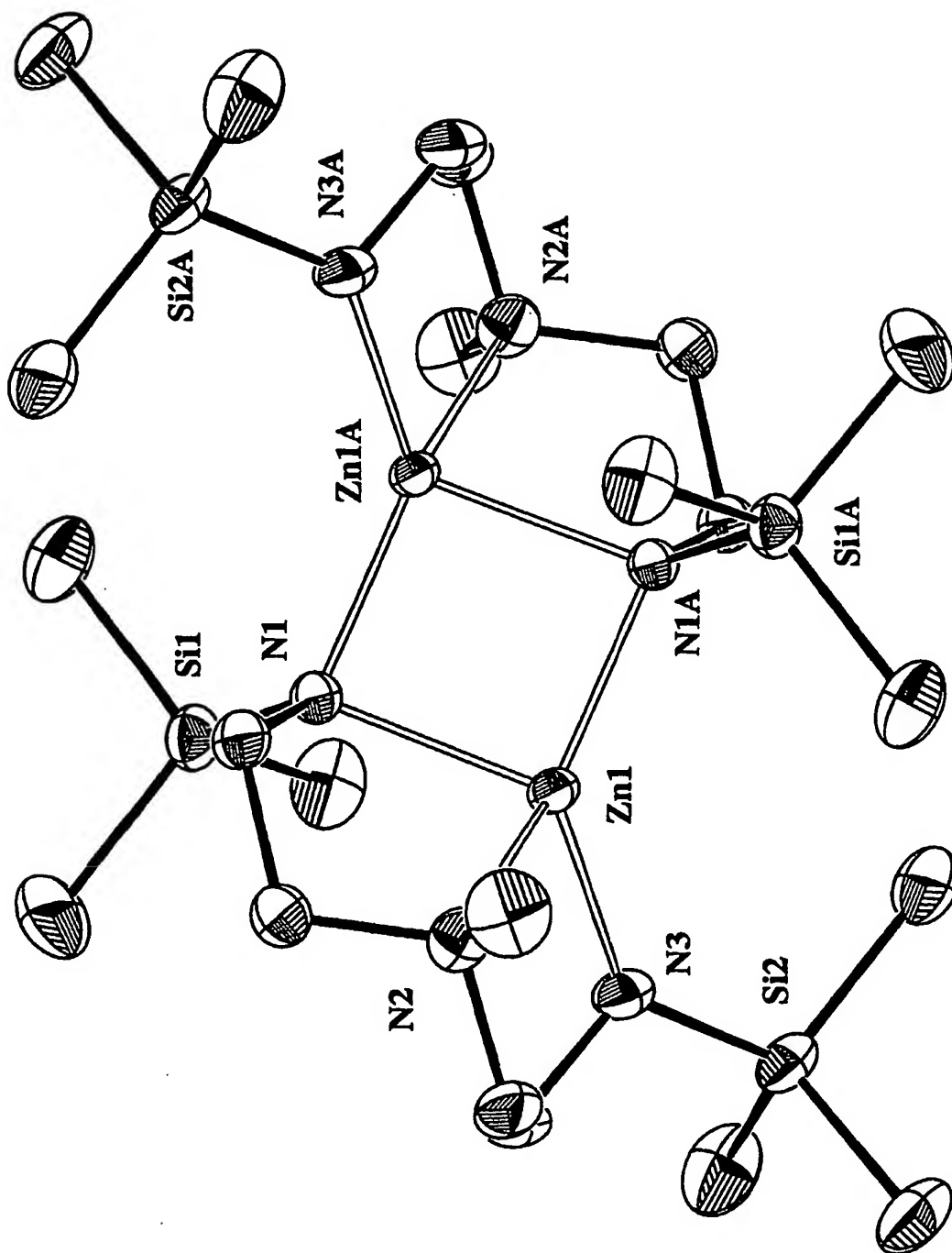


Fig. 1



2/2

Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter      nal Application No  
PCT/FR 98/01433

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6    C07F7/22    C08F4/16    C07F3/06    C07F7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6    C07F    C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EMIG N ET AL: "Synthesis and Structure of the First Chiral Tetracoordinated Aluminum Cation"</p> <p>J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT, 00027863); 96; VOL. 118 (24); PP. 5822-5823, XP002048800</p> <p>CNRS; LABORATOIRE DE CHIMIE DE COORDINATION; TOULOUSE; 31077; FR. (FR)</p> <p>see the whole document</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1998

Date of mailing of the international search report

16/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/01433

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	F. GEOFFREY N. CLOKE: "Zirconium Complexes incorporating the new Tridentate Diamide Ligand ((Me <sub>3</sub> Si)N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (L)." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS., no. 1, 1995 - 7 January 1995, pages 25-30, XP002048801 LETCHWORTH GB cited in the application see the whole document	1-11
A	US 5 344 948 A (JOHN G. VERKADE) 6 September 1994	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01433

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5344948 A	06-09-1994	US 5464656 A	07-11-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema nternationale No  
PCT/FR 98/01433

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C07F7/22 C08F4/16 C07F3/06 C07F7/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EMIG N ET AL: "Synthesis and Structure of the First Chiral Tetracoordinated Aluminum Cation"</p> <p>J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT, 00027863); 96; VOL. 118 (24); PP. 5822-5823, XP002048800</p> <p>CNRS; LABORATOIRE DE CHIMIE DE COORDINATION; TOULOUSE; 31077; FR. (FR)</p> <p>voir le document en entier</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiquées en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslier, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi Internationale No

PCT/FR 98/01433

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>F. GEOFFREY N. CLOKE: "Zirconium Complexes incorporating the new Tridentate Diamide Ligand ((Me<sub>3</sub>Si)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- (L)." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS., no. 1, 1995 - 7 janvier 1995, pages 25-30, XP002048801 LETCHWORTH GB cité dans la demande voir le document en entier</p> <p>---</p>	1-11
A	<p>US 5 344 948 A (JOHN G. VERKADE) 6 septembre 1994</p> <p>-----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/01433

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5344948 A	06-09-1994	US 5464656 A	07-11-1995